Ueber Condensationen von γ-Picolin, α-α'-Lutidin und α-γ-α'-Collidin mit Salicylaldehyd und Piperonal.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Walther Bramsch.

Mittwoch, den 11. August 1909, Mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Die Entwicklung der Gährungsindustrie"

und

Promotion.

AGAD. LUGDUNAT. BIBL.

Breslau
Druck und Verlag H. Fleischmann
1909

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. **Gadamer**.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. F. B. Ahrens

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse an derselben, sowie für sein stetes Wohlwollen ehrerbietigst zu danken.

Die ersten Untersuchungen über Pflanzenbasen, sowie die genauere Erforschung der Pflanzensäuren, die Carl Wilhelm Scheele zuerst in Angriff nahm, fallen in die Zeit von 1770.

Die allererste Kenntnis von den Pflanzenbasen, speziell der Chinarinde und deren heilkräftigen Wirkung, haben einer spanischen Überlieferung zufolge, die Indianer der Provinz Loxa gehabt. Dieselben kannten lange schon vor der Eroberung Perus durch die Spanier (1526) die fieberstillende Eigenschaft der Fieberrinde.

Durch die Einführung der Chinarinde nach Europa angeregt, begannen viele Forscher, die chemischen Eigenschaften derselben zu bestimmen.

1746 gab der Graf de la Garaye in seiner Schrift: „Chymie hydraulique pour extraire les sels essentiels des vegetaux, animaux et mineraux avec l'eau pur" an, wie man die heilkräftigsten Extrakte darstellen könne, und erhielt, wenn auch unrein, das sich aus dem Chinaextrakte absetzende sogenannte Chinasalz. Durch F. Chr. Hofmanns[1]) Arbeiten und durch Vauquelin[2]) wurde dann 1806 die Chinasäure bekannt.

Sertürner[3]) wandte seine Untersuchungen 1805 dem Opium zu, und er behauptete als Erster, dass die alkalischen Eigenschaften des von ihm gefundenen Morphins nicht von der Beimengung von Alkalien herrührten,

---

[1]) Crells Annalen 1790, 2, 314.

[2]) Ann. Chim. 59, 162.

[3]) Trommsdorffs Journal der Pharmacie 13, 1, 234; 14, 1, 47.

sondern dass dieselben das Charakteristikum dieses Körpers seien.

Es folgten später die Entdeckungen des Strychnins, Veratrins, Brucins und Chinins in den Jahren 1818—1820 durch Pelletier und Caventon, sowie des Piperins durch Oerstedt.

Anschliessend an Sertürners Untersuchungen sprach Liebig[1]) zuerst aus, dass die basischen Eigenschaften der Alkaloide durch ihren Stickstoffgehalt bedingt seien. Nach seiner Ansicht sollte in den organischen Basen das Amid, NH_2, mit einem organischen Radikal verbunden sein.

Angegriffen wurde diese Ansicht lebhaft von Berzelius, der behauptete, diese Basen enthielten NH_3, gepaart mit einem organischen Oxyd oder mit einem Kohlenwasserstoff. Durch die Untersuchungen von A. Wurtz und A. W. Hofmann wurde die Lehre begründet, dass alle organischen Basen, also auch die natürlichen Alkaloide Abkömmlinge des Ammoniaks seien.

A. Wischnegradsky[2]) lehrt zuerst, dass die Konstitution der natürlichen Alkaloide darauf hinweise, dass viele — wenn nicht alle — Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen Derivate zweier besonderer (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden.

Doch die Verschiedenheiten zwischen den Pflanzenbasen genau erforscht zu haben, dieses Verdienst gebührt Wilhelm Koenigs. In seiner Schrift „Studien über die Alkaloide“[3]) weist er nach, dass ein grosser Teil der Pflanzenbasen unter gewissen Bedingungen dasselbe Spaltungsprodukt, nämlich das Pyridin geben, und schliesst daraus, dass die Pflanzenbasen, die als Spaltungsprodukt das Pyridin geben, scharf zu trennen sind von den übrigen Basen, die zum Pyridin in keiner Beziehung stehen.

---

[1]) Ann. 26, 42.
[2]) Ber. 12, 1506.
[3]) München 1880.

Die Erforschung des Pyridins selbst und seiner Homologen reicht bis zum Jahre 1850 zurück. Die Gewinnung von Basen (Pyridinbasen) aus dem Tieröl und dessen Gewinnung aus Knochen u. s. w. reicht viel weiter zurück. Die erste Mitteilung über Tieröl, dessen Darstellung und heilkräftige Wirkung gibt Conrad Gesner 1552. Grössere Aufmerksamkeit erregten die Ausführungen Johann Conrad Dippels[1]) über das „Oleum animale„ im Jahre 1711, der es auch als Mittel gegen die verschiedensten Krankheiten pries.

Otto Unverdorben[2]) isolierte 1826—1827, aus dem nach Dippel benannten „Oleum animale Dippelii“ 4 Basen und die Eigenschaften derselben, sowie ihre Salze weisen darauf hin, dass er schon die Pyridinbasen, wenn auch unrein, in Händen gehabt hatte.

Eine dieser Basen rein zu erhalten, war erst Thomas Anderson[3]) vergönnt. 1849 erschien von ihm ein Aufsatz über „Produkte der trockenen Destillation tierischer Produkte“, in dem er angibt, neben der Base Petitin noch eine andere Base, die er Picolin (v. pix, Teer) nannte, gefunden zu haben. Ihren Siedepunkt gab er mit 132° bis 138° an. 2 Jahre später veröffentlichte er eine weitere Untersuchung, bei der er ausging von „250 Gallonen Knochenöl“. Er isolierte noch einige Basen, die er Pyridin, Lutidin und Collidin benannte. Damit waren die ersten Basen der Pyridinreihe gefunden und Anderson muss deshalb als der Entdecker derselben gelten.

Neuere Untersuchungen über die Pyridinbasen des Tieröls sowie des Steinkohlenteers sind hauptsächlich die von Ladenburg[4]), sowie ferner von H. Weidel[5]),

---

[1]) Dippels ges. Werke, 2, 261 ff.

[2]) Poggendorffs Annalen, 8, 253 u. 11, 59.

[3]) Transactions of the Royal Society of Edinburgh 16, 123; 20, 247. Ann. 60, 93; 70, 32; 80, 44; 94, 358.

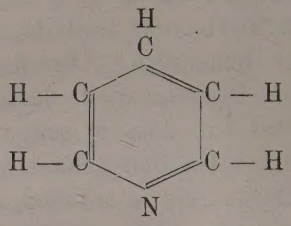
[4]) Ber. 18, 47 ff. 913 ff. 21, 286.

[5]) Ber. 12, 1989; 13, 65;

Goldschmidt und Constam[1]), Schulze[2]) Lunge und Rosenberg[3]) sowie von Mohler[4]).

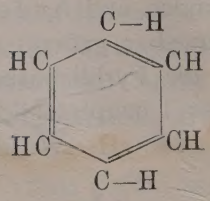
Die Stammsubstanz der Pyridinbasen, das Pyridin, kann als ein dem Benzol analoger Körper betrachtet werden.

Es wurde zuerst von Körner[5]) in einem offenen Brief an Cannizzaro vom 20. April 1869 eine Pyridinformel aufgestellt:

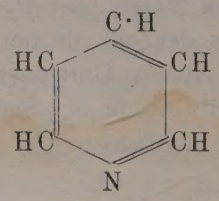


Citiert findet sich diese Körnersche Formel zuerst 1870 von Baeyer[6]).

Körner nahm in dem Pyridin eine geschlossene Kette an von 5 C-Atomen und 1 N-Atom, jedes C-Atom mit einem H-Atom gebunden. Diese aufgestellte Konstitution des Pyridins ist vollkommen analog der Kékuléschen Benzolformel: eine dreiwertige C-H-Gruppe ist ersetzt durch den trivalenten Stickstoff:



Benzol

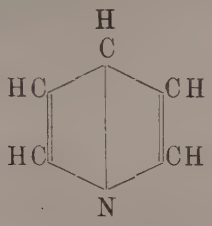


Pyridin

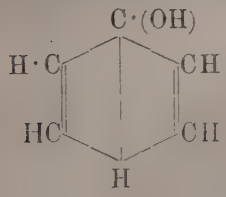
---

[1]) Ber. 16, 2976.
[2]) Ber. 20, 709.
[3]) Ber. 20, 127.
[4]) Ber. 21, 1006.
[5]) Giornale dell Academia di Palermo, Jahrg. 1869 (Bd. V).
[6]) Ann. 155, 282 u. 321.

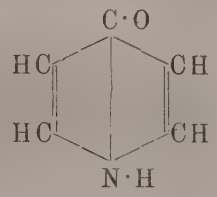
Es wurden später noch einige andere Formeln für das Pyridin aufgestellt, so z. B. von Lieben und Haitinger[1]) folgende Formel:



weil die aus der Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$ zu erhaltende Ammonchelidonsäure, $C_7H_5NO_5$ leicht in ein Oxypyridin, C_5H_5NO, unter Abspaltung von CO_2 übergeführt werden könne. Dieselben Forscher wiesen jedoch später nach, dass das von ihnen erhaltene Oxypyridin nicht die Formel:



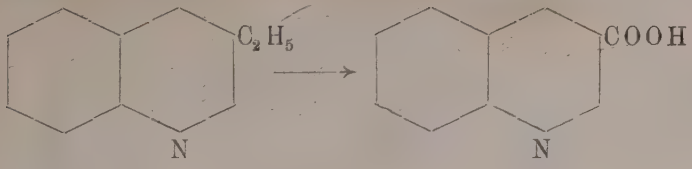
habe, sondern die Formel



d. h. also kein eigentliches Oxypyridin ist[2]).

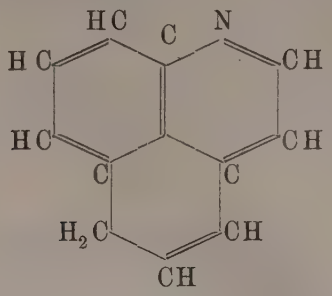
Es ist dies also noch kein Beweis gegen die Unrichtigkeit der Körnerschen Pyridinformel.

Es folgten dann Untersuchungen von C. Riedel[3]), der aus β-Äthylchinolin durch Oxydation eine β-Chinolincarbonsäure erhielt:

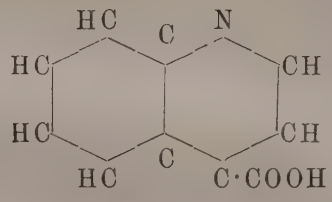


[1]) Ber. 16, 1262 Monatshefte f. Chem. 4, 339 (Wien).
[2]) Ber. 18, 929; Monatshefte f. Ch. 6, 323; (Wien).
[3]) Ber. 16, 1609.

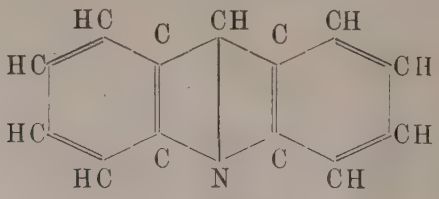
Diese Säure erwies sich identisch mit einer aus der Akridinsäure, $C_9H_5N\cdot(COOH)_2$ durch Abspaltung von CO_2 entstehenden Säure $C_9H_6N\cdot COOH$. Weil aber dem Akridin bis dahin die Formel:



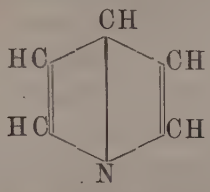
gegeben wurde, so konnte die aus der Akridinsäure entstehende Chinolincarbonsäure, wenn diese Akridinformel richtig war, nur folgende Formel haben, d. h. die γ-Säure sein:



da aber für das oben erwähnte Äthylchinolin die β-Stellung der Äthylgruppe feststeht, und diese folglich auch für die Carboxylgruppe der daraus entstehenden Chinolincarbonsäure sich ergibt, so konnte die bisherige Akridinformel nicht richtig sein. Riedel nimmt deswegen an, dass dem Akridin die Formel $C_{13}H_9N$ zukomme, und dass dasselbe folgende Konstitution besitze:



daraus würde sich für Akridinsäure und Chinolincarbonsäure und ferner für Chinolin auch Formeln mit dem so gebundenen Stickstoff ergeben, und weiter das Pyridin folgende Formel besitzen:



Bestätigt wurde diese Ansicht dann von Bernthsen[1]) und eine weitere Bestätigung suchte Hantzsch[2]) beizubringen durch die Synthese des γ-Phenyllutidindicarbonsäureesters. Diese Arbeiten von Hantzsch führten zu dem Ergebnisse, dass das Aldehydradikal in die „Parastellung“ zum N tritt, und deshalb dem Pyridin obige Formel zukommt.

Ruhemann[3]) hat für das Citracinamid ebenfalls bewiesen, dass das in Parastellung zum Stickstoff befindliche C-Atom ebenfalls mit diesem in direkte Bindung tritt und folgert daraus auch für das Pyridin, die Muttersubstanz des Citracinamids, eine analoge Konstitution.

Zu einem endgültigen Resultat, ob das Pyridin den Stickstoff an zwei oder drei Kohlenstoffatome gebunden enthält, ist man nicht gekommen. Für manche Reaktionen des Pyridins oder dessen Derivate ist die eine, für andere Reaktionen die andere Pyridinformel vorzuziehen. Vielleicht liegen für das Pyridin feinere Isomerien vor, die durch das Experiment bewiesen werden müssen.

Die Pyridinbasen finden sich besonders reichlich im Knochenöl, sowie immer im Steinkohlenteer. Die Trennung der einzelnen Basen, des Pyridins, der Picoline, der Lutidine,

---

[1]) Ber. 16, 767, 1802, 1971.
[2]) Ber. 17, 1512.
[3]) Ber. 20, 799.

Collidine u. s. w. bewirkte zuerst Weidel[1]) durch fraktionierte Destillation der von den nichtbasischen Bestandteilen getrennten Basen und zwar trennte er:

115°—121° Pyridin.
132°—138° Picoline.
140°—170° Lutidine.
170°—180° Collidine.

Die Isolierung der einzelnen Basen aus dem Knochenöl ist hauptsächlich ein Verdienst Ladenburgs, der auch die im Steinkohlenteer enthaltenen Basen identifizierte. Weidel[2]) trennte das α-Picolin von β-Picolin durch ihre Platinsalze. Ferner gelang es Ladenburg[3]) — „Studien über das käufliche Picolin“ — durch das Quecksilbersalz das αα′-Lutidin sowie des α-γ-Lutidin zu isolieren und zu identifizieren.

Lange[4]) arbeitete nach der bewährten Methode Ladenburgs, um zum γ-Picolin zu gelangen. Er bediente sich der von Ladenburg angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung von alkylsubstituierten Pyridinbasen, nämlich der Zersetzung von Pyridinalkylhaloiden bei sehr hoher Temperatur. Er erhitzte Jodmethyl und Pyridin auf 300° und erhielt 2 Fraktionen. Die höher siedende hielt er für γ-Picolin nach den Angaben Behrmanns[5]) über dasselbe. Er stellte das Platinsalz dar, und die daraus isolierte Base sott bei 144°—145°. Durch Oxydation dieser Base — er erhielt Isonicotinsäure — erbrachte er den Beweis, dass die Methylgruppe in γ-Stellung stand.

Roth und Lange[6]) isolierten aus dem Knochenöl ebenfalls nach der von Ladenburg[7]) beschriebenen

[1]) Ber. 12, 1989.
[2]) Ber. 12, 1989.
[3]) Ber. 17, 388; 18, 47 u. 913.
[4]) Ber. 18, 3436.
[5]) Ber. 17, 2698.
[6]) Ber. 19, 783.
[7]) Ber. 18, 3436.

Weise $\alpha\alpha'$-Lutidin und wiesen ebenfalls durch Oxydation die $\alpha\alpha'$-Stellung der Methylgruppen nach.

Aus dem Steinkohlenteer gewannen Goldschmidt und Constam[1]) durch Oxydation Picolinsäure, was dafür sprach, dass sich im Steinkohlenteer α-Picolin vorfinde. Ferner erhielten sie Isonicotinsäure, die ihr Entstehen dem Vorhandensein von γ-Picolin verdanken musste.

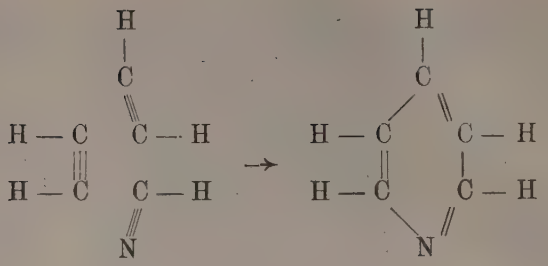
Lange und Rosenberg[2]) arbeiteten auch nach Ladenburgs Methode. Sie trennten die Basen durch ihre Quecksilbersalze. Von der Lutidinbase fanden sie dieselben physikalischen Eigenschaften, wie die der von Roth und Lange aus dem Tieröl isolierten Lutidinbase und erhielten ferner durch Oxydation Dipicolinsäure. Also musste das im Steinkohlenteer enthaltene Lutidin $\alpha\alpha'$-Lutidin sein.

Mohler[3]) — „Über Picoline im Steinkohlenteer“ — isolierte symmetrisches Collidin. Aus der Fraktion 160° bis 172° stellte er das Quecksilbersalz dar und die daraus durch Ätzkali abgeschiedene Base zeigte ganz das Verhalten des von Hantsch synthetisch dargestellten α-γ-α'-Collidins.

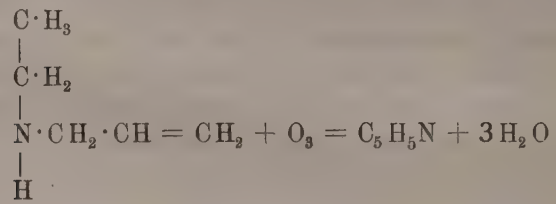
Bei der Darstellung des Pyridins auf synthetischem Wege sind zu unterscheiden: Reaktionen, bei denen das Pyridin aus einer vorher offenen Kohlenstoffkette entsteht und solche Reaktionen, bei denen das Pyridin aus einer schon geschlossenen Kette entsteht. Die erste synthetische Darstellung des Pyridins gelang wohl Ramsay[4]) beim Hindurchleiten von Blausäure und Acethylen durch ein rotglühendes Rohr.

---

[1]) Ber. 16, 2976.
[2]) Ber. 20, 129.
[3]) Ber. 21, 1007.
[4]) Ber. 10, 736.



jedoch ist diese Synthese später angefochten worden, Koenigs[1]) leitete Äthylallylamin über auf 4—500° erhitzte Bleiglätte und erhielt Pyridin nach der Formel:



Ferner stellten Chapman und Shmith[2]) Pyridin dar durch Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_5H_{11}\cdot O\cdot NO_2 + 3P_2O_5 = C_5H_5N + 6HPO_3$$

Nach Ciamician und Dennstedt[3]) entsteht aus Pyrrolkalium und Chloroform bezw. Bromoform Monochlor- bez. Monobrompyridin:

$$2C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4NCl + 2KCl + C_4H_5N$$

$$2C_4H_4NK + CHBr_3 = C_5H_5NBr + 2KBr + C_4H_5N$$

Das so erhaltene Chlorpyridin lässt sich nicht zu Pyridin reduzieren, das Brompyridin aber haben Ciamician und Silber[4]) durch Zink in saurer Lösung in Pyridin übergeführt.

---

[1]) Ber. 12, 2344.
[2]) Ann. Spl. 6, 329.
[3]) Ber. 14, 1153 und 15, 1172.
[4]) Ber. 18, 723.

Zimmermann und Dennstedt[1]) gelangten vom Pyrrol direkt zum Pyridin. Zu einer konzentrierten Lösung von Na in Methylalkohol fügten sie molekulare Mengen von Pyrrol und Methylenjodid, und erhitzten auf 200°. Sie geben die Bildung des Pyridins nach folgender Gleichung an:

$$C_4H_4NH + 2NaOH + CH_2J_2 = C_5H_5N + 2NaJ + 2H_2O;$$

Koenigs[2]) stellte Pyridin dar durch Oxydation des Piperidins beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 300°:

$$C_5H_{11}N + 3H_2SO_4 = C_5H_5N + 3H_2O + 3H_2SO_3$$

Ferner entsteht Pyridin aus sämtlichen Pyridincarbonsäuren durch Erhitzen mit Kalk (Huber)[3]) und aus Oxypyridinen und Oxycarbonsäuren des Pyridins durch Erhitzen mit Zinkstaub (Haitinger)[4]).

1. $C_5H_4N \cdot COOH = C_5H_5N + CO_2$
2. $C_5H_4N \cdot OH + Zn = C_5H_5N + ZnO$
3. $C_5H_2N \cdot (OH) \cdot (COOH)_2 + Zn = C_5H_5N + ZnO + 2CO_2$.

Die Homologen des Pyridins entstehen durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Base durch ein oder mehrere Alkoholradikale.

Nach Ladenburg[5]) können die α- und γ-Homologen des Pyridins mittelst einer allgemein gültigen Reaktion erhalten werden durch Erhitzen der Pyridinalkylhaloide auf höhere Temperatur, wobei die Alkylgruppen vom Stickstoff in den Pyridinkern eintreten.

Da bei vorliegender Arbeit nur mit γ-Picolin, αα′-Lutidin und αγα′-Collidin gearbeitet wurde, so seien hier nur die Bildungsweisen dieser Homologen des Pyridins angeführt.

---

[1]) Ber. 18, 3316.
[2]) Ber. 12, 2341.
[3]) Ann. 141, 271.
[4]) Ber. 16, 1261.
[5]) Ber. 16, 1410, 2059. Ber. 17, 772, 1121. Ber. 18, 1587, 2961.

Das γ-Picolin erhielten Hofmann und Behrmann[1]) durch Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° im geschlossenen Rohr.

$$C_5H_2Cl_2N\cdot COOH + 10H = C_5H_4N\cdot CH_3 + 2HCl + 2H_2O.$$

Ladenburg und Lange[2]) erhielten es nach der oben angeführten Methode durch Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 300° neben α-Picolin und unverändertem Pyridin.

F. B. Ahrens[3]) gewann γ-Picolin durch Zersetzung des Spartëins bei der Destillation mit Kalk. Es war das erste Mal, dass eine γ-Pyridin-Verbindung aus einem Alkaloid daraus erhalten wurde.

Auch beim Hindurchleiten von Spartëin durch ein glühendes Rohr entsteht γ-Picolin.

Das αα′-Lutidin gewann Epstein[4]) beim Erhitzen einer Lutidintricarbonsäure mit Kalk im Wasserstoffstrom, ebenso Engelmann[5]) aus der Lutidindicarbonsäure.

Haitinger[6]) gelangte durch Behandeln von Dehydracetsäure mit wässrigem Ammoniak bei 100° zu 2 stickstoffhaltigen Körpern, deren Entstehung nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_8H_9NO_3 + H_2O$$

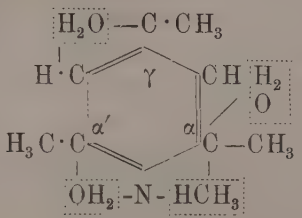
$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_7H_9NO + H_2O + CO_2$$

Ersteres zerfällt beim Erhitzen ebenfalls in CO_2 und C_7H_9NO. Dieses Oxylutidin bildet mit Zinkstaub erhitzt Lutidin und zwar αα′-Lutidin.

---

[1]) Ber. 17, 2698.
[2]) Ber. 18, 3436; Ann. 247, 12.
[3]) Ber. 20, 2218; 21, 827.
[4]) Ber. 18, 883. Ann. 231, 18.
[5]) Ann. 231, 54
[6]) Ber. 18, 452.

Das $\alpha\gamma\alpha'$-Collidin erhielt Riehm[1]) durch Erhitzen von Aceton und Salmiak auf 265°. Es entstand Collidin und Sumpfgas:



Dürrkopf[2]) erhielt dieses Collidin aus Aceton und Aldehydammoniak, Hantzsch[3]) aus Acetessigester und Aldehydammoniak durch Destillation des Collidindicarbonsauren Kaliums mit Kalk:

$$C_5 \cdot (CH_3)_3 N \cdot (COOH)_2 = C_5 H_2 \cdot N \cdot (CC_3)_3 + 2CO_2.$$

Betreten wir das Gebiet der organischen Synthese, so begegnen wir vor allem den vielen Kondensationsmethoden. Diese Erscheinung kann allerdings nicht befremden, wenn man sich die vielen Synthesen vergegenwärtigt, die mit Hilfe der vielen Kondensationsmethoden entdeckt und ausgeführt worden sind.

Ladenburg[4]) definiert Kondensationen als diejenigen Reaktionen, bei denen eine Bildung komplizierter Körper aus einfachen stattfindet, indem sich mehrere gleiche oder gleichartige Moleküle zu einem neuen Molekül, meist unter Austritt von Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u.s.w. vereinigen.

---

[1]) Ann. 238, 17.

[2]) Ber. 21, 2713.

[3]) Ann. 215, 32; Ber. 15, 2914. s. a. Journal of the Chemial society Transactions 71, 308.

[4]) Entwicklungsgesch. d. Ch. 2. Aufl. 312. Vgl. a. Ber. 19, 439, 2578; 22, 2583,

An die vielen Kondensationen, die von Ladenburg und seinen Schülern mit α-methylierten cyklischen Basen und Aldehyden ausgeführt wurden, schlossen sich die Arbeiten an von F. B. Ahrens und seinen Schülern über γ-Picolin, das nach einer Methode von F. B. Ahrens[1]) leicht in grösserer Menge zu erhalten ist.

Das in vorliegender Arbeit gewonnene γ-Picolin und αα′-Lutidin wurde nach der Ahrenschen Methode dargestellt, das αγα′-Collidin gewonnen nach der Synthese von Hantzsch[2]).

---

[1]) Düring, Diss. Breslau 1905.

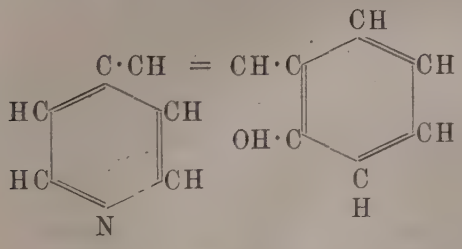
[2]) Gatterman, Praxis d. org. Chemikers Seite 332.

Experimenteller Teil.

Analog dem von Butter[1]) aus α-Picolin und Salicylaldehyd dargestellten Oxy-α-Stilbazol ging ich daran, aus γ-Picolin und Salicylaldehyd das

Ortho-oxy-γ-Stilbazol darzustellen.

Nach verschiedenen Misserfolgen bei einer Kondensation mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid — es resultierten nur Schmieren — kondensierte ich mit Wasserzusatz und erhielt die vermutete Base:



$C_{13}H_{11}NO.$

Molekulare Mengen von γ-Picolin und Salicylaldehyd wurden mit der Hälfte des Gewichtes Wasser 20—24 Stunden auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Der Bombeninhalt war fest, durchsichtig dunkelrot und wurde mit Alkohol aus dem Rohr gelöst. Alsdann wurde Wasser

[1]) Diss. Breslau, 1891.

und Kalilauge zugegeben und Wasserdampf durchgeleitet, bis alles, nicht in Reaktion getretene γ-Picolin übergetrieben war. Der Kolbeninhalt wurde salzsauer gemacht und wieder Wasserdampf durchgeleitet, bis aller unverbrauchter Aldehyd übergetrieben war. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und von den in grosser Menge auch bei dieser Kondensation gebildeten Schmieren abfiltriert. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base durch kohlensaures Natron als schmutzig-grauer Niederschlag gefällt. Da für diese Base ausser Alkohol und Fällen daraus mit Wasser kein anderes Lösungsmittel geeignet war, so versuchte ich, sie durch öfteres Fällen mit Wasser aus Alkohol zu reinigen. Die zuletzt ausfallenden weissen Flocken zeigten den Schmelzpunkt 120 bis 122°, hatten aber einen zu geringen Kohlenstoffgehalt, waren also noch unrein. Ich versuchte daher die Base im Vakuum zu destillieren, was auch gelang. Sie ging unzersetzt bei 50—55 mm Druck bei 200—210° als dickes rotes Öl über, das sofort wieder fest wurde. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

Eine Analyse ergab:

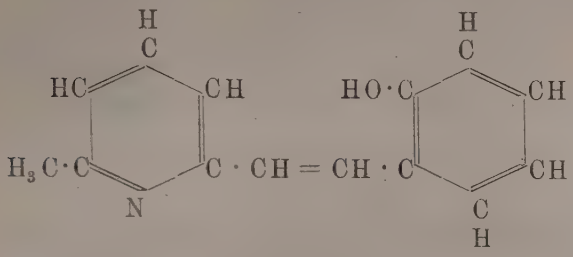
0,1070 g Substanz gaben { 0,3106 g CO_2 / 0,0554 g H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$:	gefunden:
C = 79,18 %	79,17 %
H = 5,62 %	5,79 %

Das salzsaure Salz konnte trotz der verschiedensten Methoden nicht rein erhalten werden. Es war stets schmierig, ebenso das Platinsalz. Das Goldsalz zersetzte sich nach kurzem Stehen.

Darstellung des:

Ortho-oxy-α′-Methyl-α-Stilbazol.



$C_{14}H_{13}NO.$

10 g αα′-Lutidin und 11,5 g Salicylaldehyd wurden 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 180 -190° unter Zusatz einer Spur Chlorzink erhitzt. Der Inhalt war meist schwarz und sehr verschmiert, trotzdem mit der Temperatur bis auf 140° heruntergegangen wurde. Die geeignetste Temperatur war immer 180°, doch war die Ausbeute auch dabei noch sehr schlecht. Der Bombenröhreninhalt wurde mit Alkohol und Salzsäure aus dem Rohr gelöst und nach dem Zusetzen von Wasser mit Wasserdampf der nicht in Reaktion getretene Aldehyd übergetrieben. Aldann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf das αα′-Lutidin übergetrieben. Im Kolben schied sich die Base in grauen Flocken ab, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Trocknen des Äthers wurde derselbe langsam im Vakuumexsiccator verdunstet. Aus wenig Äther schied sich die Base als weisses Pulver ab, das aber nach völligem Verdunsten des Äthers sich etwas schmierig erwies. Die Base wurde deshalb in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Wasser daraus gefällt. Sie fiel als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 196°, ergab aber bei der Verbrennung zu wenig Kohlenstoff. Die Base wurde deshalb wieder in Alkohol gelöst, die Lösung konzentriert und verschlossen hingestellt. Es schieden sich nach langer Zeit (ca. 10 Tage) lange weisse Nadeln ab, die abgesaugt

und getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 198—199°.

Eine Analyse ergab:

I. 0,1090 g Base gaben: $\begin{cases} 0{,}3184 \text{ g } CO_2 \\ 0{,}0632 \text{ g } H_2O \end{cases}$

II. 0,1160 g Base gaben: $\begin{cases} 0{,}3391 \text{ g } CO_2 \\ 0{,}0678 \text{ g } H_2O \end{cases}$

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$:	gefunden:	
	I.	II.
C = 79,56 %	79,66 %	79,72 %
H = 6,19 %	6,48 %	6,53 %

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther. Sie bildet mit Säuren Salze und mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des Ortho-oxy-α′-Methyl-α-Stilbazol.

1. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$.

Dasselbe fällt beim Erkalten von konzentrierten salzsauren Lösungen der Base in langen hellgelben Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden und daraus in langen, kaum gelb gefärbten Nadeln ausfallen. Das Salz schmilzt nicht bis 300°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,0517 g Subst. gaben 0,0290 g AgCl

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$	gefunden:
14,31 % Cl	14,87 % Cl

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von $HgCl_2$ zur salzsauren Lösung der Base in hellgelben Flocken. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisieren und hat den Schmelzpunkt 155°.

Eine Quecksilberbestimmung ergab:

0,2569 g Subst. gaben 0,1141 g HgS

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot HgCl_2$	gefunden:
38,60 %	38,27 %

Das Platindoppelsalz
$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Es lässt sich aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren und bildet ein gelbes Pulver. Es schmilzt noch nicht bis 285°.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,1363 g Subst. gaben 0,0317 g Pt

Berechnet für: $(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$	gefunden:
23,43 % Pt	23,25 %.

Das Golddoppelsalz
$C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Da dasselbe sich bei mässiger Wärme schon zersetzt, so wurde es dargestellt durch Hinzufügen der berechneten Menge Goldchlorid zur salzsauren Lösung der reinen Base in der Kälte. Es bildet rotbraune Flocken, die den Schmelzpunkt 177—178° haben.

Eine Goldbestimmung ergab:

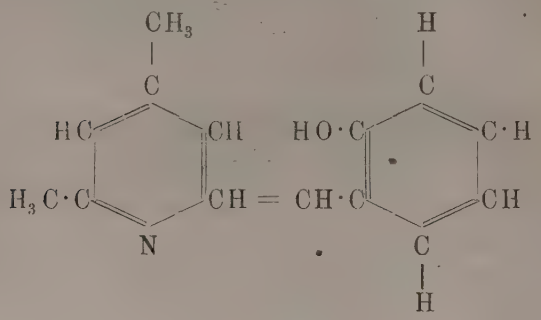
0,1196 g Subst. gaben 0,0424 g Au

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$	gefunden:
35,73 % Au	35,45 % Au

Eine Reduktien dieser Base nach der Methode von Ladenburg mit Natrium und absolutem Alkohol gelang nicht. Anscheinend trat eine Zersetzung ein.

Darstellung des

Ortho-oxy-α'-γ-Dimethyl-α-Stilbazol



$C_{15}H_{15}NO.$

Molekulare Mengen des nach der Hantzsch'schen Synthese dargestellten symmetrischen Collidins und Salicylaldehyds wurden mit etwas Chlorzink im eingeschlossenem Rohr 10 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Bombeninhalt war fest, braun und liess sich mit heissem Alkohol leicht aus dem Rohr entfernen. Nach Zusatz von Wasser fiel die Base sofort in hellgelb gefärbten Flocken aus. Es wurde mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Wasserdampf das nicht in Reaktion getretene Collidin übergetrieben, alsdann angesäuert mit Salzsäure und der überschüssige Aldehyd ebenso entfernt. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und von dieser, sowie von den Schmieren abfiltriert und daraus die Base mit kohlensaurem Natron abgeschieden. Sie schied sich teilweise in Flocken, teilweise ölig ab. Wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn lies sie sich daraus nicht umkrystallisieren. Sie wurde deshalb aus Alkohol mit Wasser gefällt (fiel ölig) und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rotes, zähflüssiges Oel, das auch nach langem Stehen im Vakuum nicht fest wurde. Es wurde deshalb bei vermindertem Druck destilliert und ging bei einem Druck von 20 mm bei 170–175° als ein hellgelb gefärbtes Öl über. Die

Base ist äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslich, unslöslich in Wasser. Sie bildet mit Säuren Salze und mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Eine Analyse ergab:

0,1385 g Subst. gaben $\begin{cases} 0{,}4040 \text{ g } CO_2 \\ 0{,}0826 \text{ g } H_2O \end{cases}$

Berechnet für: $C_{15}H_{15}NO$	gefunden:
C = 79,96 %	79,56 %
H = 6,71 %	6,67 %

Salze des Ortho-oxy-α'-γ-Dimethyl-α-Stilbazol.

Das salzsaure Salz

$C_{15}H_{15}NO \cdot HCl$

Dasselbe fällt beim Erkalten von konzentrierten salzsauren Lösungen der Base in langen, gelben Nadeln. Es lässt sich aus sehr wenig Wasser umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1047 g Subst. gaben 0,0572 g AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	gefunden:
Cl = 13,55 %	13,50 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 HgCl_2$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben Flocken. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisieren. Schmelzpunkt: 160°

Eine Hg-Bestimmung ergab:

0,2417 g Subst. gaben 0,0707 g HgS

Berechnet für $(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 HgCl_2$	gefunden:
25,21 % Hg	25,21 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Dasselbe erhält man bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Es ist sehr schwer löslich und konnte nicht umkrystallisiert werden. Es wurde dargestellt aus analysenreiner Base, und hatte den Schmelzpunkt 204—205°.

Eine Pt-Bestimmung ergab:

0,0785 g Substanz gaben 0,0176) g Pt

Berechnet f. ob. Formel:	gefunden:
22,65 % Pt	22,42 %

Das Golddoppelsalz

$C_{15}H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base in rotgelben Flocken. Leider erwies sich dasselbe als ungemein zersetzlich, schon beim Stehen an der Luft. Eine Bestimmung ergab keinen richtigen Wert.

Auch beim Ortho-oxy-α-γ-α′-Stilbazol hatte eine Reduktion mit Na und absolutem Alkohol nach Ladenburg keinen Erfolg.

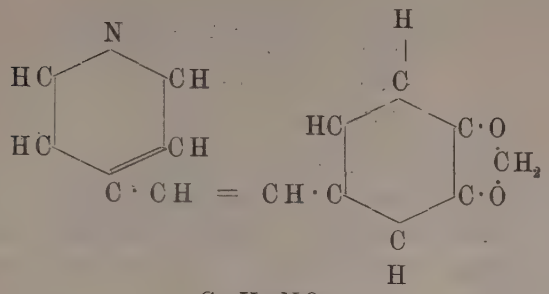
Hierauf ging ich dazu über, analog den von Thiemich[1]) darstellten α-Piperonyl-Picolin, die γ-Verbindung darzustellen.

---

[1]) Diss. Breslau 1897.

Darstellung des

γ-Piperonyl-Picolins



$C_{14}H_{11}NO_2$.

10 g γ-Picolin und 16 g Piperonal wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt ist dickflüssig, schwarz und wurde mit Alkohol aus dem Rohr gespült. Nach dem Zusatz von Wasser und NaOH wurde mit Wasserdampf das überschüssige γ-Picolin übergetrieben. Alsdann wurde der Kolbeninhalt angesäuert mit Salzsäure, wobei Gelb- bis Rotfärbung eintrat, und Wasserdampf durchgeleitet, bis der unverbrauchte Aldehyd übergegangen war, In die erkaltete von den Schmieren abfiltrierte salzsaure Lösung wurde NaOH bis zur schwachalkalischen Reaktion gegossen. Die Base schied sich in grauweissen Flocken ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein weiss erhalten wurden. Die bei 80° getrocknete Base hatte den Schmelzpunkt 98°. Eine Analyse ergab:

0,1264 g Base gaben { 0,3472 g CO_2 / 0,0578 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$:	gefunden:
C = 74,67 %	C = 74,91 %
H = 4,92 %	H = 4,99 %

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Sie bildet mit Säuren

Salze und mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des γ-Piperonyl-Picolins.

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl$

Man erhält dasselbe am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Es fällt dabei in schönen gelben Flocken. Dieselben wurden in wenig kaltem Alkohol gelöst und mit Äther daraus als gelbe Nadeln abgeschieden. Löste man das salzsaure Salz im warmen Alkohol, so fiel es schmierig aus. Ebenso war es aus wässriger salzsaurer Lösung nicht rein zu erhalten. Das mit Äther aus Alkohol abgeschiedene Salz wurde bei 105° getrocknet. Es besitzt citronengelbe Farbe und hat den Schmelzpunkt 238°.

Eine Cl-Bestimmung ergab:

0,0456 g Subst. gaben 0,0248 g AgCl.

Berechnet für:	gefunden:
$C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl$	
13,54 % Cl	13,45 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)HgCl_2$ und

$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$

Gibt man zur wässrigen salzsauren Lösung der Base Quecksilberchlorid, so fällt das Hg-Salz in hellgelben Flocken aus. Bei dem Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser fällt sofort nach dem Filtrieren ein dunkelgelbes Salz aus und erst nach dem Erkalten ein hellgelbes. Diese beiden Salze wurden getrennt und nochmals umkrystallisiert. Das zuerst ausgefallene dunkelrotgelbe Salz hat den Schmelzpunkt 234° und die Zusammensetzung

$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$ (I.)

und das erst nach dem Erkalten ausfallende hellgelbe Salz den Schmelzpunkt 187° und die Zusammensetzung:

$$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)HgCl_2 \quad \text{(II.)}$$

Die Quecksilberbestimmungen ergaben:

für das Salz I:

0,3320 g Substanz gaben 0,0955 g HgS

Berechnet für:	gefunden:
$(C_{14}H_{11}NO_2)_2HgCl_2$	
25,13 % Hg	24,89 % Hg

für das Salz II:

0,2241 g Substanz gaben 0,0974 g HgS

Berechnet für:	gefunden:
$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)HgCl_2$	
37,56 % Hg	37,45 %

Das Platindoppelsalz
$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in der Kälte. Es lässt sich umkrystallisieren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser und fällt daraus in dunkelgelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 204° haben.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,1487 g Substanz gaben 0,0336 g Pt

Berechnet f. ob. Formel:	gefunden:
22,62 % Pt	22,59 %

Das Golddoppelsalz
$C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Dasselbe fällt als dunkelbraunes Pulver bei Zusatz von Goldchlorid zur kalten salzsauren Lösung der Base. Es wird umkrystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol und bildet ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 170°.

Eine Goldbestimmung ergab:

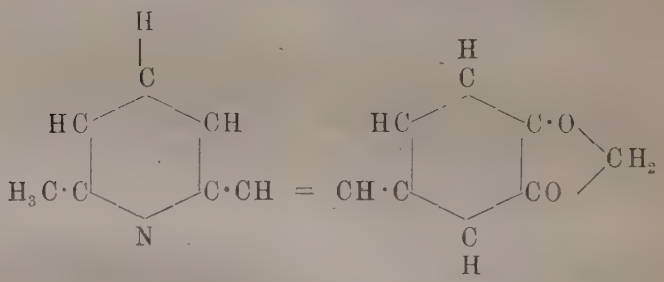
0,1177 g Substanz gaben 0,0410 g Au

Berechnet für:	gefunden:
$C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot Au\ Cl_3$	
34,89 % Au	34,82 %

Eine Reduktion des γ-Piperonyl-Picolins nach Ladenburg gelang weder mit absolutem Äthylalkohol noch mit Amylalkohol. Es trat beide Male Zersetzung ein.

Darstellung des

α′-Methyl-α-Piperonyl-Lutidins



$C_{15}H_{13}NO_2$

Molekulare Mengen von α-α′-Lutidin und Piperonal wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt.

Der Röhreninhalt war dickflüssig schwarz, zuweilen fest, je nach der Menge des angewendeten Chlorzinks. Je weniger Chlorzink, desto besser sah das Reaktionsprodukt aus. Der Bombenröhreninhalt wurde mit Alkohol gelöst und nach dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser solange Wasserdampf durchgeleitet bis alles unverbrauchte Lutidin übergegangen war. Danach wurde salzsauer gemacht und der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Aus der salzsauren Lösung

wurde mit Kali die Base als graue Flocken abgeschieden. Dieselben wurden in Alkohol gelöst und daraus mit Wasser gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung schied sie sich rein weis ab. Die Base wurde getrocknet und hatte den Schmelzpunkt 109°. Eine Analyse der Base ergab:

0,1072 g Subst gaben $\begin{cases} 0{,}2958 \text{ g } CO_2 \\ 0{,}0526 \text{ g } H_2O \end{cases}$

Berchnet für $C_{15}H_{13}NO_2$:	gefunden:
C = 75,28 %	75,26 %
H = 5,47 %	5,48 %

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Sie bildet mit Säuren Salze und mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des α'-Methyl-α-Piperonyl-Lutidin's.

Das salzsaure Salz

$C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl$

Dasselbe erhält man durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base. Es hinterbleibt nach dem langsamen Verdunsten des Äthers ein gelber Brei. Das Salz wird aus Wasser umkrystallisiert und fällt daraus in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 275°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1719 g Subst. gaben 0,0871 g AgCl

Berechnet für: $C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl$	gefunden:
12,88 % Cl	12,53 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Dasselbe fällt auf Zusatz von $HgCl_2$ zur salzsauren Lösung der Base in hellgelben Flocken. Dasselbe wird

aus Wasser umkrystallisiert und man erhält es daraus in kleinen dunkelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Eine Quecksilberbestimmung ergab:

0,2375 g Substanz gaben 0,1008 g HgS

Berechnet für:	gefunden:
$C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
36,65 % Hg	36,58 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Das Platinsalz ist fast unlöslich. Es liess sich deshalb aus keinem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisieren. Durch Zusatz von der berechneten Menge Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base fiel es in gelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 215° haben.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,0835 g Subst. gaben 0,0184 g Pt

Berechnet für:	gefunden:
$(C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
21,94 %	22,03 %

Das Golddoppelsalz

$C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Dasselbe wurde, da es sich als leicht zersetzlich erwies, ebenfalls dargestellt durch Zusatz von der berechneten Menge Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes in der Kälte. Es schied sich ab in kleinen rotbraunen Nadeln, die den Schmelzpunkt 185° haben.

Eine Goldbestimmung ergab:

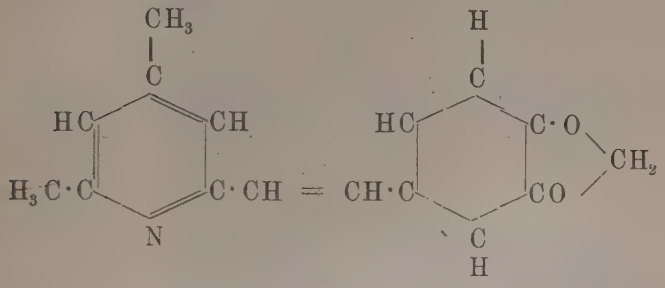
0,1054 g Subst. gaben 0,0359 g Au

Berechnet für:	gefunden:
$C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
34,04 %	34,06 %

Auch von dem α-α'-Piperonyt-Lutidin war eine versuchte Reduktion ergebnislos.

Darstellung von

α'-γ-Dimethyl-α-Piperonyl-Collidin



$C_{16}H_{15}NO_2$.

Molekulare Mengen von Collidin (10 g) und Piperonal (12,5 g) wurden 10 Stunden lang im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt war fest und hellbraun. Es wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt, wobei sich die Base als gelbe Flocken ausschied. In die Lösung wurde Wasserdampf geleitet bis kein Collidin mehr überging, alsdann die Lösung salzsauer gemacht und mit Wasserdampf das überschüssige Piperonal entfernt. Die salzsaure Lösung wurde mit Quecksilberchlorid im Überschuss versetzt und das Quecksilbersalz aus Wasser umkryştallisiert. Dieses wurde durch H_2S zerlegt und aus der salzsauren Lösung die Base mit Kali abgeschieden und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotes Öl, das nicht fest wurde. Wohl zeigten sich nach dem 24-stündigem Stehen im Vakuum vereinzelt kleine Krystalle, die die Annahme rechtfertigten, dass sich zwei Basen gebildet hatten. Das Öl wurde im Vakuum destilliert und ging glatt bei 50 mm zwischen 50° und 60° über als hellgelbes Öl.

Eine Analyse ergab:

0,1216 g Subst. gaben: { 0,3394 g CO_2 / 0,0666 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_2$:	gefunden:
75,88 % C	76,06 %
5,97 % H	6,12 %

Salze des α′-γ-Dimethyl-α-Piperonyl-Collidins.

Das salzsaure Salz.

$C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl$

Dasselbe fällt beim Erkalten einer konzentrierten salzsauren Lösung der Base in feinen weissen, seidenartigen Nadeln aus. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 262°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1791 g Subsianz ergaben 0,0878 g AgCl

Berechnet für: $C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl$	gefunden:
12,24 % Cl	12,12 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$(C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der reinen Base (des Öles) in hellgelben Flocken. Es wird umkrystallisiert aus Wasser und hat den Schmelzpunkt 223—224°.

Eine Quecksilberbestimmung ergab:

1. 0,2033 g Subst. gaben 0,0841 g HgS
2. 0,1722 g „ „ 0,0714 g HgS

Berechnet für: $(C_{16}H_{15}NO_2 HCl)HgCl_2$	gefunden: 1	2
35,73 % Hg	35,65 %	35,73 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Dasselbe füllt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der reinen Base. Es lässt sich aus alkolischer Salzsäure umkrystallisieren und bildet ein rotbraunes Pulver, welches bei 224° schmilzt.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,1424 g Subst. gaben 0,0302 g Pt.

Berechnet für $(C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	gefunden:
21,27 % Pt	21,21 %

Das Golddoppelsalz

$C_{16}H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Man erhält dasselbe durch Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base als rotbraune Flocken, die getrocknet ein rotbraunes Pulver bilden vom Schmelzpunkt 156°.

Eine Goldbestimmung ergab:

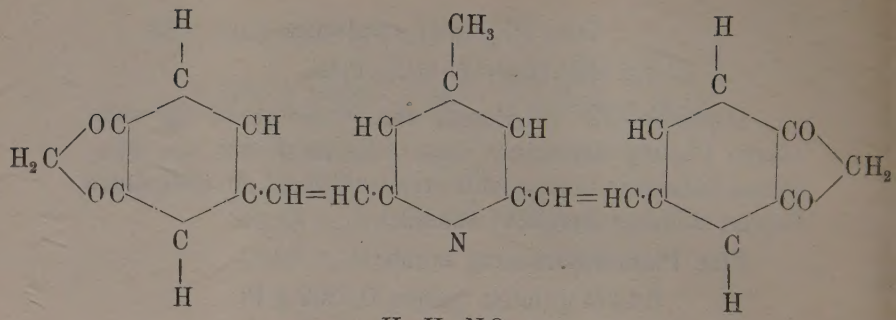
0,1470 g Subst. gaben 0,0488 g Au.

Berechnet für: $C_{16}H_{15}NO_2HCl \cdot AuCl_3$	gefunden;
33,25 %	33,20 %

Um zu konstatieren, ob sich neben der Base $C_{16}H_{15}NO_2$ bei der Kondensation von Collidin und Piperonal noch eine zweite Base gebildet hätte, wurden Collidin und ein grosser Überschuss an Piperonal mit Chorzink 10 Stunden, auf 170° erhitzt. Der Piperonalüberschuss wurde angewandt in der Annahme, dass sich zwei Aldehyde an das Collidin anlagern würden, was sich auch bestättigte. Es bildete sich das

α-γ-α′Di-piperonyl-Collidin

eine Base von folgender Zusammensetzung:



$H_{24}H_{19}NO_4$.

5 g Collidin wurden mit 15 g Piperonal und wenig Chlorzink 10 Stunden auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt war schwarz, anscheinend verschmiert. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt. Alsdann wurde Na_2CO_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben und mit Wasserdampf das Collidin übergetrieben. (Es gingen nur Spuren über.) Sodann wurde mit Salzsäure versetzt bis zur deutlich sauren Reaktion und mit Wasserdampf das überschüssige Piperonal entfernt. Die salzsaure Lösung wurde wieder mit $HgCl_2$ im Überschuss versetzt und das Quecksilbersalz wieder aus Wasser umkrystallisiert. Eine Analyse dieses Salzes ergab verschiedene Resultate, einmal 34,20 % und ein andermal 33,68 %. Es war also jedenfalls ein Gemisch des Salzes der Base $C_{16}H_{15}NO_2$ und der Base $C_{24}H_{19}NO_4$ vorhanden, die sich durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht trennen liessen.

Die Trennung wurde bewirkt durch Umkrystallisieren aus etwas verdünnter Salzsäure, wobei das Salz der Base $C_{24}H_{19}NO_4$ sofort nach dem Filtrieren ausfiel und das Salz der Base $C_{16}H_{15}NO_2$ erst nach einiger Zeit.

Das nach einigen Minuten ausgefallene Salz wurde von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit H_2S zerlegt. Aus der restierenden salzsauren Lösung wurde die Base mit Na_2CO_3 in grauen Flocken abgeschieden. Dieselben wurden in Äther aufgenommen.

Nach dem Trocknen des Äthers und Verdunsten hinterblieb ein weisses Pulver, das, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, sich in feinen weissen Nädelchen abschied. Die Base hat den Schmelzpunkt 154°.

Die Analysen ergaben:

I 0,1094 g Subst. gaben { 0,2998 g CO_2 / 0,0532 g H_2O

II 0,1230 g Subst. gaben { 0,3380 g CO_2 / 0,0564 g H_2O

Berechnet für:	gefunden:	
$C_{24}H_{19}NO_4$	I	II
C = 74,80 %	74,74 %	74,94 %
H = 4,97 %	5,44 %	5,13 %

Eine Quecksilberbestimmung des Quecksilbersalzes der Base $C_{24}H_{19}NO_4$ ergab:

0,2182 g Subst. gaben 0,0726 g HgS

Berechnet für:	gefunden:
$(C_{24}H_{19}NO_4 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$	
28,96 % Hg	28,67 %

Der Schmelzpunkt liegt bei 237°.

Lebenslauf.

Ich, Max, Franz, Walther Bramsch, ev. Konfession, wurde geboren am 28. Dezember 1880 in Kemnitz bei Dresden. Von 1887—1891 besuchte ich die III. Bürgerschule in Dresden. Ostern 1891 kam ich auf das Wettiner Gymnasium daselbst, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Sommersemester 1901 war ich an der technischen Hochschule zu Dresden immatrikuliert und vom 1. Oktober 1901 an genügte ich meiner Militärpflicht bei der reitenden Abteilung des 1. Kgl. Sächs. Feldartillerie-Regiments No. 12, zu dessen Reserveoffizieren ich seit Juni 1908 gehöre. Vom Oktober 1902 bis Oktober 1903 weilte ich je ein halbes Jahr in Grimma i/S. in einer Maschinenfabrik und in Upsala in Schweden in einer Presshefe- und Spiritusfabrik. Im Oktober 1903 liess ich mich an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg immatrikulieren und blieb daselbst bis Oktober 1906. Im Wintersemester 1906/07 war ich wieder in Dresden immatrikuliert, wo ich am 4. März 1907 mein Verbandsexamen ablegte. Seit April 1907 bin ich an der Universität Breslau bei der philosophischen Fakultät immatrikuliert, wo ich am 21. Juli 1909 mein Examen rigorosum bestand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baumgartner, Drude, Erdmann, Ehrenberg, Frech, Fischer, Fuhrmann, Foerster, Gadamer, Hempel, Haentschel, Hirschwald, Heinel, Heyn, Hintze, v. Knorre, Koch, Krueger, Liebermann, Löffler, Lummer, Mathesius, v. Meyer, Miethe, C. Müller, Paalzow, Schuberg, Steinitz, v. Walther, Weeren, O. N. Witt.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.